



# Espacenet

## Bibliographic data: JP 2001516961 (A)

---

### Metallising non-conductive substrate regions especially circuit board hole walls

Publication date: 2001-10-02

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification: - International: C23C18/28; C25D5/54; H05K3/42; (IPC1-7): C23C18/28; H05K3/42  
- European: C23C18/28; C25D5/54; H05K3/42C

Application number: JP20000511345T 19980904

Priority number(s): DE19971040431 19970911; WO1998DE02694 19980904

Also published as:

- DE 19740431 (C1)
- TW 460614 (B)
- EP 0997061 (A1)
- EP 0997061 (B1)
- WO 9913696 (A1)
- more

**Abstract not available for JP 2001516961 (A)**

**Abstract of corresponding document: DE 19740431 (C1)**

A process for metallising a substrate, which has electrically non-conductive regions, comprises treating with a precious metal colloid-containing solution, treating with a hydrogen peroxide etching solution containing 0.5 mol/kg hydrogen ions and metallising the non-conductive surfaces by electroless plating and then electroplating. Preferably, the colloid solution is an aqueous acidic palladium colloid solution stabilised by an organic protective colloid; the etching solution contains 0.5-100 g/l hydrogen peroxide and 5-200 g/l phosphoric acid; and the electrolessly plated layer consists of cobalt, copper, palladium or preferably nickel, optionally in alloy form. Also claimed is the metallisation of drilled hole walls in copper-coated circuit boards by the above process.



# Espacenet

## Family list

application(s) for: JP2001516961 (A)

### 1. Metallising non-conductive substrate regions especially circuit board hole walls

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
WOLFF JOACHIM [DE]	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]	C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+2)	AT221716 (T) 2002-08-15	1997-09-11
SCHROEER DIRK [DE]					

### 2. Metallising non-conductive substrate regions especially circuit board hole walls

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
WOLFF JOACHIM [DE]	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]	C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+4)	DE19740431 (C1) 1998-11-12	1997-09-11
SCHROEER DIRK DR [DE]					

### 3. METHOD FOR METALLIZATION OF A SUBSTRATE CONTAINING ELECTRIC NON-CONDUCTIVE SURFACE AREAS

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
WOLFF JOACHIM [DE]	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]	C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+2)	EP0997061 (A1) 2000-05-03 EP0997061 (B1) 2002-07-31	1997-09-11
SCHROEER DIRK [DE]					

### 4. Metallising non-conductive substrate regions especially circuit board hole walls

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
		C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+2)	JP2001516961 (A) 2001-10-02	1997-09-11

### 5. Method for metallization of a substrate containing non-conductive surface areas

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
WOLFF JOACHIM [DE]	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]	C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+2)	TV460614 (B) 2001-10-21	1997-09-11
SCHROEER DIRK [DE]					

### 6. METHOD FOR METALLIZATION OF A SUBSTRATE CONTAINING ELECTRIC NON-CONDUCTIVE SURFACE AREAS

Inventor:	Applicant:	EC:	IPC:	Publication info:	Priority date:
WOLFF JOACHIM [DE]	ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE]	C23C18/28 C25D5/54 (+1)	C23C18/28 C25D5/54 H05K3/42 (+2)	WO9913696 (A1) 1999-03-18	1997-09-11
SCHROEER DIRK [DE]	WOLFF JOACHIM [DE] (+1)				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-516961  
(P2001-516961A)

(43) 公表日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 5 K 3/42	6 1 0	H 0 5 K 3/42	6 1 0 A 4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/28		C 2 3 C 18/28	5 E 3 1 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-511345(P2000-511345)  
(86) (22) 出願日 平成10年9月4日 (1998. 9. 4)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年3月7日 (2000. 3. 7)  
(86) 国際出願番号 P C T / D E 9 8 / 0 2 6 9 4  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 1 3 6 9 6  
(87) 国際公開日 平成11年3月18日 (1999. 3. 18)  
(31) 優先権主張番号 1 9 7 4 0 4 3 1. 6  
(32) 優先日 平成9年9月11日 (1997. 9. 11)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人 アトーテヒ ドイツチュラント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング  
ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベルリン エラスムスシュトラッセ 20  
(72) 発明者 ヴォルフ ヨアヒム  
ドイツ連邦共和国 デー・14195 ベルリン ティールアレー 23 アー  
(72) 発明者 シュレーアー ディルク  
ドイツ連邦共和国 デー・10587 ベルリン ドーヴェシュトラッセ 1 ツェー  
(74) 代理人 弁理士 伊藤 武久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気的に不導体な表面領域を有するサブストレートを金属化するための方法

(57) 【要約】

銅内層を有したプリント配線回路基板内の穿孔内壁を金属化する際に、この内層の端面に析出された銅層の確実な接触を達成するという課題が生じる。この課題は、以下の方法ステップを用いた、電気的に不導体な表面領域を有するサブストレートを金属化するための方法によって解決される。a. 貴金属コロイド含有溶液によるサブストレートの処理、b. 濃度が最高で0.5モル/kg溶液である水素イオン、並びに過酸化水素を含有するエッチング溶液による処理、c. 不導体表面上に電流の通じない金属析出による第1金属層の形成、d. 第1金属層上に電解金属析出による第2金属層の形成。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電氣的に不導体な表面領域を有するサブストレートを金属化するための方法にして、

- a. 貴金属コロイド含有溶液でサブストレートを処理すること；
  - b. 濃度が最高で0.5モル/kg溶液である水素イオン、並びに過酸化水素を含有するエッチング溶液で処理すること；
  - c. 不導体表面上に電気の通じない金属析出によって第1金属層を形成すること；
  - d. 上記第1金属層上に電解金属析出によって第2金属層を形成すること、
- の各方法ステップを備える方法。

【請求項2】 上記エッチング溶液が、水中で少なくともpK<sub>a</sub>値が0.3である酸を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 上記エッチング溶液が、リン酸、メタンスルホン酸並びに酢酸の群から少なくとも一つの酸を含むことを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】 上記エッチング溶液が、過酸化水素を濃度で0.5g/リットルから100g/リットル溶液で、並びにリン酸を濃度で5g/リットルから200g/リットル溶液で含むことを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 パラジウムコロイドが上記貴金属コロイドとして用いられることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 上記方法ステップaでの溶液として、有機系保護コロイドにより安定化される酸性コロイド水溶液が用いられることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 上記第1金属層としてニッケル層、コバルト層、銅層又はパラジウム層又はこれら金属の合金からなる層を析出することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】 上記第1金属層としてニッケル層又はニッケル合金層を析出することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 サブストレートを、パラジウムコロイド溶液による処理の前に、高分子電解質又は第4化合物を含む表面調整剤乃至コンディショニング溶液で処理することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 銅表面を具備した導体プレートの穿孔内壁を金属化するための請求項1から9までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 導体プレートを水平方向に適切な処理設備を通り抜けて搬送し、その際に次々に様々な処理位置で異なる処理溶液中に浸漬することを特徴とする請求項10項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電氣的に不導体な表面領域を有するサブストレートを金属化（金属被覆、メタライジング）するための方法で、特に銅表面を具備したプリント配線回路基板のような導体プレートの穿孔（ドリル孔、ボアホール）内壁を金属化するための方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

非金属表面、特にプリント配線回路基板等の導体プレートの孔の内壁は、公知の方法では、電流の通じない金属化方法によって、あるいは電解金属化プロセスだけを、また電流の通じない金属化ではない方法を用いた方法によって金属化される。

【0003】

従来の電流の通じない金属化方法では、たいてい一次伝導性層として、銅層を不導体のプラスチック材表面と銅表面に施す。このためにはまず、表面をたいていパラジウム化合物含有溶液で、例えばパラジウムコロイド溶液で活性化する。続いてその表面を電流の通じない銅めっき浴で処理する。通常金属層を少なくとも $0.1\mu\text{m}$ の膜厚で析出する（Guenther Herrmann、プリント配線回路基板技術のハンドブック、3巻、Eugen G. Leuze出版、Saulgau、1993、72ページ）。

【0004】

さらにまた、電氣的に不導体の穿孔内壁表面を、銅を使った電解コーティングの前に、ニッケル層で電流を通ぜずに金属化することが知られている（Guenther Herrmann、プリント配線回路基板技術のハンドブック、3巻、Eugen G. Leuze出版、Saulgau、1993、77～79ページ）。ただしこの方法は、穿孔内の析出した銅の金属スリーブと銅内層の端面（Stirnseite）との間の、熱的負荷の下でも付着力のある金属結合乃至メタルボンディングを形成するためには、十分な確実性があるとは言えない。それは銅内層と析出銅層との間に形成されるニッ

ケル層が付着力を弱めるからである。

【0005】

これらの方法には、特に電流の通じない銅めっき浴を使う際には、確かに顕著な欠点があり、それは廃棄物処理の困難な使用済み金属化溶液が大量に生じ、また使用された化学薬品が有毒だからである。さらにまた電流の通じない金属化浴を監視するのは大変困難なことである。

【0006】

これらの欠点は、表面を電解方法によってのみ金属化する所謂直接金属化方法を開発することによって回避されるべきであろう。様々な方法が提案された。どの場合においても、電解銅めっきの前に、まず導電性基層をプリント配線回路基板表面上に形成する。

【0007】

例えばEP 0298298 B1で記述された方法では、触媒性の貴金属層を形成し、それがカルコゲン化合物によって導電性の貴金属カルコゲン化物層に変化する。EP 0200398 B1に記載された別の直接金属化方法では、そのために次の電解金属化に向け電氣的に十分な伝導性のあるカーボンブラック粉による基層を、サブストレート表面に施すというものである。

【0008】

さらにDE 3939676 C2で提案された方法では、導電性基層として内在的な伝導性のポリマー層、好適にはポリピロル層を形成する。

US-A 4683036で記述されている直接金属化方法では、まず不導体の表面に金属粒子（核）を、好適にはパラジウム粒子（核）を、しかも特にパラジウムコロイド溶液を用いることによって形成し、またその方法では引き続き特殊な加成化合物を加えた銅めっき浴を使って銅層を電解的に析出する。

【0009】

最後にWO93/17153 A1とDE-P 4412463 A1で開示された方法では、不導体の表面に、まず貴金属粒子（核）の層を、有機系の保護コロイドによって安定化された貴金属コロイド溶液から形成する。引き続き、粒子を備えた表面を後浸漬溶液で処理する。当該溶液にはスルフィン酸、亜硫酸、酸性

亜硫酸塩、チオ硫酸、亜二チオン酸塩、二チオン酸塩及び四チオン酸塩の群から成る化合物が含まれている。その後、銅層を電解析出で形成する。

#### 【0010】

上述の方法にはいろいろな欠点がある。つまり不導体表面とともに、プリント配線回路基板の金属表面も導電性の基層で覆われる。部分的に達し難い、プリント配線回路基板の穿孔内にある銅内層の端面は、しかしながら次の銅めっきの前に、内層と銅めっき層の間の十分な付着性を得るために、完全にあらゆる不純物を取り除かなければならない。このことは、とりわけ極めて狭い穿孔を有するプリント配線回路基板を加工処理する際に問題である。そのためプリント配線回路基板の銅表面の基層を、電解銅めっきの前に徹底的に除去しなければならない。しかしながらその際に、内層からこの基層を選択的に除去するための十分な集中的な処理方法によって、内層の周辺領域にある基層をも損傷させる危険性があるため、耐久性の表面被覆の金属化はもはや不可能である。

#### 【0011】

その上、種々のプリント配線回路基板・基材乃至材料がしばしば使われる。そのためいくつかの方法では操作手順をその都度適合させる、またそれによって方法を対応的に変化させることが必要である。プリント配線回路基板において基材が数種類に及ぶ場合、例えば臭素を含むエポキシ樹脂以外にもガラス繊維構造を含むFR4ラミネートでは、プリント配線回路基板の通し接続孔のすべての領域にいかなる状況でも等しく良好な前処理が施されるとは限らず、また別の方法では、金属層内に金属化されない領域さえも残る可能性があるように金属化されることもある。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の根拠となっている課題は、公知の方法の欠点を回避し、プリント配線回路基板等の導体プレートの特に穿孔を確実に金属化できる方法を取りわけ見つけることにあり、その方法では当該方法を本質的に変えることなく、特に極めて多種の基材を難なく金属化することができ、またその方法では公知の電流の通じない金属化方法の欠点が、すなわち廃液処理の観点から取り扱い困難な浴成分の



使用並びに毒性の浴成分の使用が回避される。

### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

この課題は請求項1にしたがう方法によって解決される。

本発明に係る方法は次の基本的な方法ステップからなる：

- a) 貴金属コロイド含有溶液によるサブストレートの処理；
- b) 濃度が最高で0.5モル/kg溶液である水素イオン並びに過酸化水素を含むエッチング溶液による処理；
- c) 電流の通じない金属析出による不導体表面上への第1金属層の形成；
- d) 電解金属析出による上記第1金属層上への第2金属層の形成。

### 【0014】

本発明の優れた実施形態は従属請求項に記載されている。

水素イオン濃度を調整するため、エッチング溶液は酸を含み、その水中での $pK_a$ 値は好適には少なくとも0.3、特に少なくとも2である。この $pK_a$ の値は、酸解離定数 $K_a$ のマイナスの、十を基にした対数として定義される。エッチング溶液における特に適する酸は、リン酸、メタンスルホン酸又は酢酸である。さらに適する酸は、例えば“化学と物理のハンドブック”、CRC出版、55版(1974/1975)、ページD129～D130に挙げられている。

### 【0015】

本発明の基本的な特徴は、触媒性活性粒子(核)を用いて表面を核化する貴金属コロイドと、所定濃度の水素イオン及び過酸化水素を含むエッチング溶液の利用を組み合わせることである。この組み合わせによって、プリント配線回路基板等の導体プレートの銅表面上に形成された貴金属核を難なく再び完全に除去することができる。同時にサブストレートの不導体部分に形成された貴金属核は除去されずにそのまま残る。それによって特に銅表面上のニッケル乃至パラジウム析出を完全に妨げることになり、その結果、次の電解金属化の際に、金属層、例えば銅層が銅表面に直接、すなわち障害となる中間層なしに、析出されることができ。このために本発明に係るエッチング溶液だけが適する。公知のエッチング溶液は、請求乃至クレームされた成分の代わりにアルカリペルオキソ二硫酸塩、

アルカリペルオキソ硫酸塩（カロー塩）又は過酸化水素を硫酸溶液中に含み、形成された貴金属粒子（核）をあまりにも著しく侵し、それ故に不導体の表面上に形成された核化も望ましくないように損傷されることになる。

#### 【0016】

本発明に係る方法では、どんな表面をも難なく電解によって金属で被覆することが可能である。例えばプリント配線回路基板の孔の内壁、ポリテトラフルオロエチレンと繊維補強材から成るプリント配線回路基板でも、孔の内壁を、ピンホールを生じることなく、また高い付着性で被覆することができる。またこの方法では、どんな他の基材を処理することも可能で、例えばガラス繊維で補強されたFR4樹脂、ポリイミド・ラミネート、ポリアミド、例えばCEM1（エポキシ樹脂／硬質紙・ラミネートとエポキシ樹脂／ガラス繊維・ラミネートからなる材料の組み合わせ）やCEM3（ポリマー樹脂と補強材の特別な組み合わせ）のような複合ラミネート、シアン酸エステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフォンやそれ以外の特殊材料を処理することも可能である。原則的には無機のスブストレート材料、例えばセラミックやガラスの金属化も可能である。

#### 【0017】

さらにこの方法は、プラスチック材本体の、例えばプラスチック材から成る衛生関連品、自動車産業用部品又は家具用金具を金属で被覆するのにも適する。この種のプラスチック材本体は金属表面を持たず、たいてい完全にプラスチック材料から成っている。

#### 【0018】

特にこの方法は、プリント配線回路基板内の孔内壁を、極めて密で、ピンホールのない且つ熱的な負荷に耐えられる金属層で覆うのに適し、それは孔が粗悪な穿孔質で作られ、それ故に孔壁が非常に粗い場合である。

#### 【0019】

さらに確実に付着性のある銅／銅化合物を、プリント配線回路基板内層と析出された銅層の間の接触個所に作ることができるが、それは銅層間に障害となる中間層が生じないためである。

#### 【0020】

その上、公知の直接金属化方法よりも、著しく高めの導電率を有する基層が形成される。それによって、質のより高い、表面被覆力のより優れた次の銅層が、ピンホールの形成なしに電解析出可能である。

#### 【0021】

過酸化水素は、エッチング溶液に、濃度で0.5 g／リットル～100 g／リットルの溶液、好適には3 g／リットル～30 g／リットル溶液で含まれ、また例えばリン酸は濃度で5 g／リットル～200 g／リットル溶液、好適には30 g／リットル～90 g／リットル溶液で含まれている。この両者の主要成分濃度がより高いと、銅表面に隣接する領域上に貴金属核化の損傷が生じることを考慮しなければならない。この両者の主要成分濃度がより低いと、満足なエッチング結果が得られず、この場合部分的に銅表面上にも金属層が形成される結果となる。決定的なのは、溶液中の水素イオン濃度と過酸化水素濃度との組み合わせである。

#### 【0022】

エッチング溶液は、請求された成分以外に、例えば過酸化水素の自然分解を妨げるために、場合によってはさらに別の化合物を含有する。この種の化合物は、なかでもp-フェノールスルホン酸やプロパン-2-オール（2-プロパノール）を含んでいる。

#### 【0023】

好適には貴金属コロイドとして、パラジウムコロイドが用いられる。この貴金属コロイドは特に酸性コロイド水溶液としてあるべきで、その溶液中でパラジウムコロイドは有機系保護コロイドによって安定化されている。有利に使用可能な保護コロイド化合物は、ポリ-4-ビニルピロリドンである。ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルケトン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸とそれらの誘導体、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコール、ポリイミン並びにアルキルセルロースとヒドロキシアルキルセルロースとそれらの共重合体もまた効果的に使用可能である。その上、例えばタンパク質、ペプチド、多糖類、ゼラチン、寒天のような天然ポリマーも使用可能である。

#### 【0024】

パラジウムは、この溶液中で好適には濃度で20～1000mg／リットル溶液、特に100～500mg／リットル溶液、好適には250mg／リットル溶液で含まれている。できるだけ僅かなパラジウム濃度を使うことによって、高価なパラジウムの飛沫同伴（エントレインメント）を最小限に抑える。パラジウムに対する保護コロイド化合物の重量比は、好適には1：1～100：1である。パラジウム以外にもコロイド溶液には別の貴金属、例えばロジウム、イリジウム又は白金が含まれる。パラジウムに対するこれら追加貴金属の重量比は、好適には0.01：10～1.0：10である。

#### 【0025】

コロイド溶液を作るために、還元剤が用いられ、特に次亜リン酸金属塩又は亜リン酸金属塩又はそれらの酸が使われる。また例えばモノアルキルボラン、ジアルキルボラン又はトリアルキルボラン又はアルカリ金属ボランのような水素化ホウ素又は他の還元剤、例えばアスコルビン酸、イソアスコルビン酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン又はそれらの誘導体並びにホルムアルデヒドも用いられる。当該還元剤は、溶液に、好ましくは、銀／塩化銀・標準電池に対して測定された－170mV～－300mVの電気化学的なマイナス電位（ポテンシャル）になるような量で含まれるべきである。

#### 【0026】

パラジウムコロイド溶液は、公知の方法にしたがい、還元剤によって容易に金属パラジウムに還元され得るパラジウム化合物を用いて、例えば塩化パラジウム、硫酸パラジウム又は硝酸パラジウムを用いて、その混合物を加熱することによって製造される。コロイド溶液は、還元剤を当該溶液に加えることにより、形成される。それによって、パラジウムはパラジウム金属粒子（核）に還元され、また粒子（核）の凝結は保護コロイド化合物の存在によって阻害される。当該溶液は、水酸化物の沈殿を避けるために、酸性であるべきである。優先的にはpHの範囲がpH1～3で、特にpH1.2～2.0である。それによって、サブストレート表面に対するパラジウム粒子（核）の優れた吸着性が達成され、同時にパラジウムの凝結に対するコロイド溶液の十分な安定性が得られる。

#### 【0027】

サブストレートを処理するために、コロイド溶液を室温以上の温度、例えば40℃に加熱する。

方法ステップc)により、第1乃至一次金属層乃至基層は、サブストレートの不導体領域上にのみ形成される。この金属層は、僅かな厚さで析出される。それによって公知の方法の基本的な欠点が回避される。第1金属層は、高い導電性を得るために確かに次の電解金属化を難なく実施することができるような十分なだけの厚みが必要である。

#### 【0028】

この導電性の基層を、極めて薄いニッケルー、コバルトー、銅ー又はパラジウム層又はこれらの金属合金からなる層の析出によって得る。次の電解金属化に必要なとされる電気伝導率は、貴金属コロイドを使った核化によってだけでは得られない。むしろ核化は単に、次の金属化のための触媒作用のある素地を形成するためにだけ役立つ。

#### 【0029】

好適にはニッケル層を、第1金属層として析出する。純粋なニッケル層を、還元剤としてヒドラジンを使って析出可能である。コバルト層やその合金を、ニッケル層又はその合金と同様の条件下で析出する。銅層を、還元剤として次亜リン酸塩や通常用いられるホルムアルデヒドを使って析出可能である。パラジウムを析出するために、いろいろな還元剤を用いることが可能で、例えば他の金属の析出に使われるのと同様の化合物である。その上さらにパラジウム析出に際しては特にギ酸とその誘導体がよく適する。

#### 【0030】

ニッケル層又はニッケル合金層、又はそれに対応するコバルト層の形成によって、析出溶液の困難な監視や維持といった欠点が除かれる。その上、電流の通じない銅浴の使用の際に生じるような問題が生じない、それは廃棄処理が困難で、また有毒な浴成分、例えばホルムアルデヒドを含有する銅めっき溶液故に生じる問題である。電流の通じないニッケル浴で使われる錯化剤、例えばヒドロキシカルボン酸、好適にはリンゴ酸、乳酸、クエン酸、コハク酸及びイタコン酸は、生物学的にかなり分解されやすく、それらを廃液処理の際に使用済みの浴から除去

する必要がなく、あるいは完全には除去する必要がない。

#### 【0031】

さらに、少なくともニッケル／リン・合金層の形成に使われる還元剤たる次亜リン酸塩は、揮発性ではなくまた毒性もかなり弱いために、労働災害防止における必要条件もほんの僅かで済む。同じことがまた錯化剤としてヒドロキシカルボン酸を、また還元剤としてギ酸又はその誘導体を用いたパラジウム浴でも同様に当てはまる。

#### 【0032】

特にニッケルー、ニッケル合金一、コバルト一ないしコバルト合金層で、あるいはそれらの合金からなる層で、あるいはパラジウム層で金属化されるプリント配線回路基板のさらなる長所は、これらの金属がプリント配線回路基板の貴金属粒子（核）のない銅表面上にまったく析出されないという点である。そのためこれらの金属から成る第1層は、導電性の基層を確実に形成するために限定的に必要な領域にのみ析出される。電解析出された銅層は、銅表面に直接形成され、その結果金属の緊密な乃至均質な結合ができることになる。この結合は、また熱的な負荷に対して極めて鈍感である。特にこれらの金属を第1層として用い且つ本発明に係る方法ステップa)とb)の関連で、選択的な金属化を電氣的に不導体な領域においてのみ可能とし、現に存在する金属領域を金属で覆うことはない。選択的な被覆化は、基本的にはまた他の金属で、例えば銅での第1層によって得られるが、上述の好適な金属を析出することによって、選択的な被覆乃至コーティングがより簡単に得られる。

#### 【0033】

この方法を実行するにあたって、サブストレーットの孔を場合によってはクリーニング（洗浄）溶液によって前処理する。アルカリ性の過マンガン酸塩溶液が好ましく、孔内の銅表面で穿孔の際に生じる樹脂しみ（レジンスミヤー）を除去する。樹脂しみをさらにうまく取り除くために、孔の内壁をまずこのために通常使われる有機系の膨潤剤（スウェリング剤）で膨張させ、その後にエッチング処理する。クリーニング工程終了後、生じた酸化マンガン（Braunstein、軟マンガン鉱）を、還元剤によって除去する。当然のことながら原則的には他の普通のエッ

チング溶液も、例えば濃縮硫酸又はクロム酸を含む溶液も使用可能である。さらに樹脂しみを、プラズマエッチング工程を用いて除去することもできる。サブストレート表面を湿潤剤含有溶液で最初に処理することもできる。

#### 【0034】

その後、サブストレートをまず表面調整（コンディショニング）溶液と接触させる。この表面調整溶液には、好適には少なくとも1種類の高分子電解質化合物又は第四の、好適には高分子第四化合物を含んでいる。高分子電解質化合物として、特に第四化ポリビニルイミダゾールが適する。さらにその溶液には湿潤剤が、場合によって錯化剤、例えばトリエタノールアミンが含まれ、それは孔内壁を洗浄するためである。好適には表面調整溶液の温度を35～60℃に、処理のために調整する。

#### 【0035】

サブストレートを、貴金属コロイド溶液で処理する前に、好適にはコロイド溶液を保護するための溶液（前浸漬溶液）と接触する。この溶液には、例えばコロイド溶液中に存在する還元剤が含有される。それは、この前浸漬溶液からコロイド溶液への浴成分の飛沫同伴（エントレインメント）によって、コロイド溶液からの飛沫同伴のための損失を補償するためである。代替的に又は補足的に酸も、例えばリン酸も含むことができる。

#### 【0036】

電解金属化のために、特に商慣習上硫酸による銅めっき浴が用いられる。この浴の代わりに、別の浴が銅析出のために用いられ、あるいは他の金属、例えばニッケル、貴金属あるいは亜鉛ないし亜鉛／鉛・合金を、電解析出するための浴が用いられる。

#### 【0037】

サブストレートは、通常個々の浴槽において、既述された処理段階の合間に洗浄されるが、それは表面の処理溶液を除去するためとその溶液を次の処理浴に飛沫同伴（エントレインメント）することを最小限にするためである。これは前浸漬溶液からコロイド溶液への処理手順では当てはまらない。

#### 【0038】

プリント配線回路基板は、従来の設備で処理することができ、その際プリント配線回路基板はたいてい垂直方向の向きで処理浴内に浸漬される。別の好適な実施形態では、プリント配線回路基板が垂直又は水平状態に維持され、このために特に適して設けられた輸送システムで、水平方向に処理設備を通り抜けて搬送される。その際、プリント配線回路基板は、次々に様々な処理位置で異なる処理溶液と接触される。プリント配線回路基板に対し、処理溶液を下から、上から、あるいは両側からはねかけられ、吹き付けられ、あるいは射出され、あるいはプリント配線回路基板を実質的に静止した浴に浸し、その中を搬送する。液が孔内をよく貫流するために、さらに吸引ノズルが取り付けられ得、そのどぶずけノズル（ドレンチャー）はプリント配線回路基板に対して向かい合わせで配置されている。

#### 【0039】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、以下の実施例により詳しく説明される。

#### 【0040】

実施例1～7：

エポキシ樹脂／グラスファイバー・ラミネートから成る二つの銅内層を備え孔のあけられたプリント配線回路基板素材乃至材料は、まず孔の壁面に付着した樹脂しみ（レジンスミヤー）を除去するため、通常の過マンガン酸塩法で処理される。

#### 【0041】

その後、当該素材は、水平設備において、本発明に係る方法を受け、当該設備を通してプリント配線回路基板は水平状態で並びに水平方向に搬送され、またその際処理溶液と接触される（その都度指示された物質の水溶液が使われる）。すなわち

	温度（℃）	処理時間（秒）
1. コンディショニング（Neopact UX*）	50	60
2. 前浸漬（リン酸）	30	30
3. アクティベーション（保護コロイドとしての4-ポリビニルピロリドンと		



還元剤としての次亜リン酸ナトリウムを含むパラジウムコロイド)

	5 0	6 0
4. エッチング溶液による処理	3 5	6 0
5. 第1金属層形成	5 0	6 0
6. 硫酸銅浴による銅めっき		

\* ) Neopact U Xは、本出願人たるドイツの Atotech Deutschland GmbHの製品である。

【0042】

次の組成のエッチング溶液がそれぞれ使用された。すなわち

リン酸、85重量%	7重量部
過酸化水素、35重量%	3重量部
2-プロパノール	5重量部
水、完全脱塩乃至脱イオン	85重量部

【0043】

第1金属層に対して次の浴が使われる。すなわち

浴1:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.8重量部
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.3重量部
クエン酸・1水化物	1.5重量部
$\text{NH}_3$ 、25重量%	1.6重量部
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.6重量部
水	93.2重量部

【0044】

浴2:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.5重量部
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.2重量部
酒石酸カリウムナトリウム・4水化物	2.5重量部
$\text{NaOH}$	0.3重量部
水	94.5重量部

## 【0045】

浴3：

$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.4重量部
$\text{NaBH}_4$	0.3重量部
エチレンジアミン	4重量部
$\text{NaOH}$	4重量部
水	90.3重量部

## 【0046】

浴4：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1重量部
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2重量部
クエン酸・1水化物	3重量部
$\text{NaOH}$	0.7重量部
水	93.3重量部

## 【0047】

浴5：

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.8重量部
酒石酸カリウムナトリウム・4水化物	4.0重量部
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.0重量部
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1.0重量部
水	92.2重量部

## 【0048】

浴6：

$\text{PdCl}_2$	0.5重量部
ジメチルアミノボラン	0.2重量部
エチレンジアミン四酢酸	1.9重量部
$\text{NaOH}$	0.7重量部
水	96.7重量部

## 【0049】

浴7：

$\text{CoSO}_4$	0.7重量部
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1重量部
クエン酸・1水化物	2.4重量部
$\text{NaOH}$	0.8重量部
水	95.1重量部

【0050】

これらの浴を用いた最初の電流の通じない金属化後すでに、孔において一様に閉じた金属層を確認することができた。

【0051】

引き続き通常使用される硫酸銅浴を使った銅めっきの後、密で閉じられ間隙のない、 $20\mu\text{m}$ の厚さの金属層が、穿孔内壁を含むプリント配線回路基板表面全体に得られた。当該プリント配線回路基板は、10秒ずつ5回、 $288^\circ\text{C}$ の熱はんだ浴に浸漬された。金属化されたプリント配線回路基板の外見からも、また横断面での顕微鏡による検査からも、銅層の基材からはく離が見られなかった。その上さらに銅内層と析出金属の間の接触領域においてなんらエラーが確認されなかった。

【0052】

実施例8～28：

上記の試験（試み）が繰り返された。しかしながら、それぞれ別のエッチング溶液が用いられた。これらのエッチング溶液の組成は、以下に与えられる。

【0053】

エッチング浴2：

氷酢酸	8重量部
過酸化水素、35重量%	6重量部
p-フェノールスルホン酸	0.1重量部
水、完全脱塩乃至脱イオン	85.9重量部

【0054】

エッチング浴3：

水酢酸	5 重量部
過酸化水素、35重量%	4 重量部
2-プロパノール	5 重量部
水、完全脱塩乃至脱イオン	86 重量部

## 【0055】

エッチング浴4：

メタンスルホン酸	5 重量部
過酸化水素、35重量%	4 重量部
2-プロパノール	5 重量部
水、完全脱塩乃至脱イオン	86 重量部

## 【0056】

再び例1から7までと同様な良好な結果が得られた。

開示されたすべての特徴と開示された特徴の組み合わせは、これらが公知であると明示的に述べられない限り、本発明の対象である。

【手続補正書】 特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】 平成12年3月7日 (2000. 3. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電氣的に不導体な表面領域を有するサブストレートを金属化するための方法にして、

- a. 貴金属コロイド含有溶液でサブストレートを処理すること；
  - b. リン酸、メタンスルホン酸並びに酢酸の群から少なくとも一つの酸を濃度が最高で0.5モル/kg溶液で、並びに過酸化水素を濃度が0.5g/リットルから100g/リットル溶液で含有するエッチング溶液で処理すること；
  - c. 不導体表面上に電気の通じない金属析出によって第1金属層を形成すること；
  - d. 上記第1金属層上に電解金属析出によって第2金属層を形成すること、
- の各方法ステップを備える方法。

【請求項2】 パラジウムコロイドが上記貴金属コロイドとして用いられることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項3】 上記方法ステップaでの溶液として、有機系保護コロイドにより安定化される酸性コロイド水溶液が用いられることを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】 上記第1金属層としてニッケル層、コバルト層、銅層又はパラジウム層又はこれら金属の合金からなる層を析出することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 上記第1金属層としてニッケル層又はニッケル合金層を析出することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 サブストレートを、パラジウムコロイド溶液による処理の前

に、高分子電解質又は第4化合物を含む表面調整剤乃至コンディショニング溶液で処理することを特徴とする前記請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 銅表面を具備した導体プレートの穿孔内壁を金属化するための請求項1から6までのいずれか一項に記載の方法の使用法。

【請求項8】 導体プレートを水平方向に適切な処理設備を通り抜けて搬送し、その際に次々に様々な処理位置で異なる処理溶液中に浸漬することを特徴とする請求項9項に記載の使用法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】

再び例1から7までと同様な良好な結果が得られた。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 H05K3/42 C23C18/28		International Application No. PCT/DE 98/02694
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H05K C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 013 722 A (W CANNING MATERIALS LIMITED) 15 August 1979 see the whole document	1,2,5,7,8
Y		3,4,6,9,10
Y	US 5 550 006 A (LARSON ET AL.) 27 August 1996 see column 10, line 51 - column 11, line 16	3,4
A	DE 44 12 463 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 12 October 1995 cited in the application see page 7, line 25 - line 36 see claims 1,12,15,17,18	1-3,5,7
Y		6,9,10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January 1999		Date of mailing of the international search report 01/02/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mes, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-  
national Application No.  
PCT/DE 98/02694

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 104 687 A (TOMAIUOLO ET AL.) 14 April 1992 see column 6, line 2 - column 7, line 34	1-5,7,9, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 387 (C-0975), 18 August 1992 & JP 04 124281 A (HITACHI CHEM CO), 24 April 1992 see abstract	1,5,7,10
A	EP 0 759 482 A (MEC CO.) 26 February 1997  see page 5, line 11 - line 16 see page 5, line 44 - page 6, line 2; claims 3-6	1,2,4,5, 7,9,10
A	US 4 448 811 A (DOTY ET AL.) 15 May 1984 see column 4, line 67 - column 5, line 53 see column 6, line 61 - column 7, line 50	1,5,7
A	EP 0 467 199 A (LEARONAL) 22 January 1992  see example 1	1,5,7,9, 10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/DE 98/02694

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2013722 A	15-08-1979	NONE	
US 5550006 A	27-08-1996	AU 5668394 A BG 99820 A BR 9307811 A CA 2152948 A CZ 9501703 A EP 0678124 A FI 953377 A HU 71621 A JP 8505901 T NO 952739 A NZ 258702 A PL 309779 A SK 88295 A WO 9416120 A	15-08-1994 29-02-1996 14-11-1995 21-07-1994 13-12-1995 25-10-1995 10-07-1995 29-01-1996 25-06-1996 01-09-1995 20-12-1996 13-11-1995 06-03-1996 21-07-1994
DE 4412463 A	12-10-1995	CA 2186482 A WO 9527813 A EP 0772700 A JP 9511547 T	19-10-1995 19-10-1995 14-05-1997 18-11-1997
US 5104687 A	14-04-1992	CA 2019836 A DE 69012454 D DE 69012454 T EP 0405652 A JP 2812539 B JP 3214689 A	27-12-1990 20-10-1994 13-04-1995 02-01-1991 22-10-1998 19-09-1991
EP 759482 A	26-02-1997	JP 9118996 A US 5788830 A	06-05-1997 04-08-1998
US 4448811 A	15-05-1984	CA 1203720 A DE 3248000 A JP 58118832 A	29-04-1986 07-07-1983 15-07-1983
EP 467199 A	22-01-1992	NONE	

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4K022 AA03 AA04 AA13 AA15 AA16  
AA17 AA18 AA25 AA26 AA37  
AA42 BA06 BA08 BA14 BA18  
BA31 BA32 CA02 CA05 CA14  
CA15 CA21 CA23 DA01  
5E317 AA24 BB11 BB12 BB15 CC32  
CD13 CD25 CD32 GG16